Ueber

die Einwirkung

von

Cuminol auf Benzylidenanilin

und von

Benzaldehyd auf Cumylidenanilin

bei Gegenwart von Cyankalium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ludwig Gerngross

aus München.

München, 1899.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Ueber

die Einwirkung

von

Cuminol auf Benzylidenanilin

und von

Benzaldehyd auf Cumylidenanilin

bei Gegenwart von Cyankalium.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doctorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Universität Basel

vorgelegt von

Ludwig Gerngross

aus München.

ACAD
LUGD.BAT
BIBL.

München, 1899.

Buchdruckerei von J. Fuller, Weinstr. 3.

Meiner lieben Mutter

gewidmet.

Vorliegende Arbeit wurde im organischen Laboratorium der kgl. technischen Hochschule zu München ausgeführt.

Es ist mir eine angenehme Pflicht, meinen hochverehrten Lehrern, Herrn Professor **Dr. W. v. Miller** und Herrn Privatdozenten **Dr. J. Plöchl**, auf deren Anregung und unter deren liebenswürdiger Leitung die Arbeit unternommen wurde, meinen innigsten Dank auszusprechen.

Einleitung.

Bei ihren eingehenden Untersuchungen der sogenannten Schiff'schen Basen, d. h. der Kondensationsprodukte von primären aromatischen Aminen mit Aldehyden und Ketonen, haben W. v. Miller und J. Plöchl wiederholt auf die grosse Ähnlichkeit hingewiesen, welche diese Verbindungen mit den Aldehyden haben.[1])

Die den Schiff'schen Basen eigene, an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene Atomgruppe = N—R übt analoge Funktionen aus wie der Aldehydsauerstoff. Vermöge der Anwesenheit dieser Gruppe zeigen die Anilverbindungen gleich den Aldehyden grosse Anlagerungsfähigkeit, so für Wasserstoff, Schwefelwasserstoff, Natriumbisulfit und insbesondere für Blausäure. Die nahe Verwandtschaft mit den Aldehyden tritt indes nicht allein in diesem charakteristischen Anlagerungsvermögen zu Tage, sondern dokumentiert sich auch in der Beweglichkeit eines Methylwasserstoffatoms. Es wurde nämlich beobachtet, dass Anilverbindungen aliphatischer Aldehyde sowohl unter sich, als auch mit Aldehyden der Fettreihe sich leicht analog der Aldolsynthese kondensieren.

---

[1]) Berl. Ber. **29**,59.
„ „ **29**,1462.

Zeigen so die Schiff'schen Basen fetter Aldehyde die Aldolkondensation, so war zu erwarten, dass solche mit aromatischen Aldehyden eine der Benzoinreaktion analoge Kondensation eingehen. Die Versuche, welche in jüngster Zeit in dieser Richtung angestellt wurden, führten jedoch nicht zu den erwarteten Verbindungen. Statt der dem Benzoin analog konstituierten Körper wurden Kondensationsprodukte erhalten, die man als substituierte Säureamide aufzufassen hat. Von besonderem Interesse wurden dieselben durch das Auftreten in isomeren Formen, deren Isomerie auf die Asymetrie eines Stickstoffatoms zurückgeführt werden musste. Es zeigte sich bei diesen Versuchen ferner, dass die gleichen Produkte entstehen, wenn man die Schiff'schen Basen für sich allein mit Cyankalium oder molekulare Mengen von Base und Aldehyd mit Cyankalium kondensiert, oder auch wenn man vom Nitril der Base ausgeht und auf dieses bei Gegenwart eines Kondensationsmittels den aromatischen Aldehyd einwirken lässt. Dadurch wird man zur Annahme gezwungen, dass das Cyankalium nicht nur kondensierend bei der Reaktion wirkt, sondern sich auch synthetisch dabei beteiligt.

Es sollte von mir nun untersucht werden, welche Kondensationsprodukte entstehen, wenn Benzylidenanilin und Cuminol bei Gegenwart von Cyankalium aufeinander einwirken.

Wie gleich an dieser Stelle bemerkt sein mag, gelang es, aus den sich stark verschmierenden Kondensationsprodukten zwei Körper zu isolieren, welche isomer sind, und deren Isomerie durch die Anwesenheit eines asymetrischen Stickstoffatoms bedingt ist. Die Untersuchung dieser Körper inbezug auf ihre Bildung, Eigenschaften und Struktur bildet den I. Teil vorliegender Arbeit.

Neben diesem Paar stereomerer Stickstoffkörper lässt die Theorie auch noch die Existenz zweier weiterer Körper voraussehen, die unter sich gleichfalls stereomer, mit den ersteren aber isomer auf Grund einer verschiedenen

chemischen Konstitution zu denken sind. Ihre Bildung müsste auch erfolgen, wenn man einen Wechsel der Ingredienzien in der Weise vornähme, dass man zuerst den Cuminaldehyd mit Anilin zur Base kondensierte und auf diese alsdann den Benzaldehyd einwirken liesse. Die Untersuchung der Kondensationsprodukte von Cumylidenanilin und Benzaldehyd bildet so den II. Teil meiner Aufgabe.

Statt der erwarteten isomeren Verbindungen erhielt ich jedoch Kondensationsprodukte, die sich in nichts von den bereits erhaltenen unterschieden. Es lag somit die überraschende Erscheinung vor, dass der Cuminaldehyd aus an und für sich ziemlich beständigen Verbindungen durch den Benzaldehyd ausgetrieben worden war.

Zum Schlusse habe ich in einem III. Teil die Darstellung des Nitrils des Cumylidenanilins und einiger Derivate desselben beschrieben.

Experimenteller Teil.

I. Teil.

Ueber Kondensation von Benzylidenanilin mit Cuminol.

Einwirkung von Cyankalium auf molekulare Mengen von Benzylidenanilin und Cuminol in alkoholischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

50 gr Benzylidenanilin wurden in 500 gr 96% Alkohol gelöst, mit der berechneten Menge Cuminol (41 gr) versetzt und dazu 20 gr Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, gegeben, ohne dass dabei eine merkliche Erwärmung oder Farbenveränderung eintrat. Nach gutem Umschütteln blieb die gelbgefärbte Lösung bei Zimmertemperatur stehen. Sie nahm nach einigen Tagen eine dunkelrote Färbung an, ohne dass jedoch eine krystallinische Ausscheidung zu bemerken war. Es wurde daher die alkoholische Lösung nach 10-tägigem Stehen in der Kälte in das mehrfache Volumen Wasser gegossen und dabei die Ausscheidung eines gelben sehr fein suspendierten Körpers erzielt. Gleichzeitig trat der Geruch nach Isonitril auf. Der fein pulverige Körper machte ein Filtrieren unmöglich. Da selbst nach längerem Stehen kein Absetzen erfolgte, war es vorteilhaft, die Fällung längere Zeit auf dem Wasserbad zu erhitzen.

Man erreicht durch die Einengung einmal ein Verjagen des Alkohols, andererseits schlägt sich dabei der suspendierte Körper in flockiger Weise vollständig nieder und kann nun leicht von der wässerigen Lösung getrennt werden. Das so erhaltene flockige Produkt war stark mit Harz durchsetzt. Der getrocknete Körper ging in kochendem Alkohol leicht in Lösung, aus welcher sich beim Erkalten gelbliche Krystalle vom S.P. 203° abschieden. Der Körper war noch stark verunreinigt, und es bedurfte eines viermaligen Umkrystallisierens aus Alkohol bis der Schmelzpunkt konstant bei 226° blieb. Die Ausbeute an reinem Körper betrug ca. 2 gr. Die Mutterlaugen wurden vereinigt und zum Verdunsten gestellt. Nach mehrtägigem Stehen hatte sich noch eine geringe Menge eines krystallisierten Produktes abgeschieden, das nach der Reinigung ebenfalls bei 226° schmolz. Der Körper ist ausser in gewöhnlichem Alkohol leicht löslich in Methylalkohol, Amylalkohol, Essigaether und Chloroform. Weniger leicht löst er sich in heissem Benzol und ist in kaltem Benzol nahezu unlöslich. In Aether ist er schwer löslich, desgleichen in Ligroin; in Petrolaether ist er unlöslich. Aus heissem Alkohol krystallisiert er in konzentrisch gruppierten, seideglänzenden, weissen langgestreckten Nädelchen, die sich asbestartig verfilzen. Der Körper zeigt gegen Säuren und Basen ein indifferentes Verhalten, hat aber mehr sauren als basischen Charakter. Durch Kochen mit alkoholischem Kali geht er in Lösung und scheidet sich durch Wasserzusatz wieder aus.

Der aus Alkohol umkrystallisierte Körper hat die Eigentümlichkeit, das Lösungsmittel hartnäckig festzuhalten. Zur völligen Trocknung der reinen Substanz war deshalb ein längeres Erhitzen auf 110° bis zur Gewichtskonstanz nötig.

Die so getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,0947 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt
0,2805 gr Kohlensäure und 0,0591 gr Wasser.

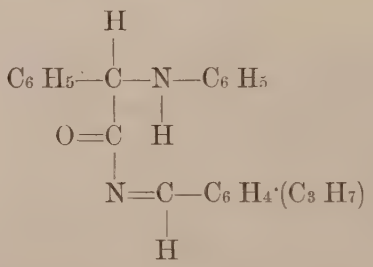
0,2231 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 16,4 ccm feuchten Stickstoff bei 734 mm Barometerstand und $23^1/_2{}^0$ C.

Gefunden: 80,78 % C
6,93 % H
8,02 % N

Die empirische Formel $C_{24}\ H_{24}\ N_2\ O$ verlangt:

Berechnet: 80,89 % C
6,74 % H
7,87 % N

In Hinblick auf ähnliche von v. Miller und Plöchl bereits beschriebenen Verbindungen durfte dem vorliegenden Körper die Konstitutionsformel



gegeben werden.

Durch die an anderer Stelle zu beschreibende Synthese des Körpers aus dem Nitril und insbesondere aus seinen Spaltungsprodukten hat sich die Richtigkeit dieser Annahme erwiesen.

Man muss sich seine Entstehung in der Weise denken, dass das Cyankalium nicht nur kondensierend wirkt, sondern, gleichzeitig sich an die Schiff'sche Base addierend, diese in das Nitril verwandelt, das dann die Bestandteile des Aldehyds aufnimmt.

Nach der Untersuchung des festen Kondensationsproduktes, das sich beim Eingiessen in Wasser abgeschieden hatte, erübrigte noch die Untersuchung des stark alkalihaltigen Fällungswassers. Auf Zusatz von Salzsäure ent-

stand eine voluminöse, flockige Fällung von schmutzigweisser Farbe, die in Ammoniak und Sodalösung löslich war, also sauren Charakter besass. Der Schmelzpunkt war bei 140°—160°. Es lag demnach ein Säuregemisch vor. Durch Auskochen mit heissem Wasser konnte ein Teil der Fällung in Lösung gebracht werden. Beim Erkalten der wässerigen Lösung schieden sich weisse nadelförmige Kryställchen aus vom Schmelzpunkt 116°. Es war also neben der erwarteten hochmolekularen Säure in grosser Menge Cuminsäure (S.P. 116°) entstanden. Die Bildung der letzteren ist dadurch zu erklären, dass das bei der Reaktion frei gewordene Alkali einen Teil des Cuminaldehyds in der bekannten Weise zur Cuminsäure oxydierte. Die Trennung der beiden Säuren bietet einige Schwierigkeit. Ein Auskochen mit Wasser führt nicht zur völligen Trennung, ebensowenig wie die Behandlung mit Wasserdampf. Das gleiche Verhalten der beiden Säuren den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber vereitelt gleichfalls eine Trennung derselben. Es gelang jedoch durch wiederholtes Auflösen des Säuregemisches in Alkali und vorsichtiges fraktioniertes Fällen mittelst Salzsäure, ganz reine Säure zu gewinnen, welche aus Alkohol und Wasser umkrystallisiert den S.P. 208° zeigt. Sie schmilzt unter lebhafter Zersetzung (=Kohlensäureentwicklung). Die Ausbeute an reiner Säure betrug ca. 1 gr. Aus verdünntem Alkohol krystallisiert sie in kleinen weissen Nadeln, die zu Krystallwärzchen vereinigt sind. Sie ist leicht löslich in Aethylalkohol, ebenso in Methylalkohol, ist ziemlich löslich in Aether, dagegen in kaltem Benzol nahezu unlöslich.

Die aus verdünntem Alkohol umkrystallisierte bei 110° getrocknete analysenreine Substanz gab bei der Analyse folgende Zahlen:

0,1197 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,3266 gr Kohlensäure und 0,0709 gr Wasser.

0,1400 gr Substanz gaben mit Kupferoxyd verbrannt 9,0 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 730 mm und einer Temperatur von 16° C.

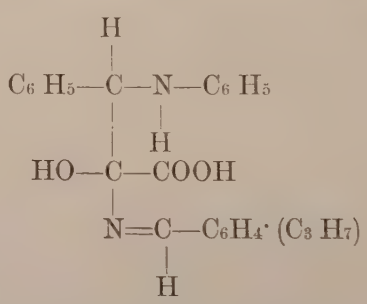
Gefunden: 74,42 % C
6,58 % H
7,21 % N

Die empirische Formel $C_{25} H_{26} N_2 O_3$ verlangt:

Berechnet: 74,62 % C
6,47 % H
6,97 % N

Die empirische Formel der Säure zeigt im Vergleich zu der des indifferenten Körpers vom S.P. 226° einen Mehrgehalt der Elemente der Ameisensäure. Es muss also wahrscheinlich an den indifferenten Körper eine Blausäureanlagerung stattgefunden haben und das dabei entstandene Nitril durch das frei gewordene Alkali zur Säure verseift worden sein.

Die Konstitution der Säure wird durch die Spaltungsvorgänge erwiesen (siehe: „Spaltungsversuche der Kondensationsprodukte"). Sie lässt sich durch folgende Formel ausdrücken:



Bei diesem Ansatze wurden also gefunden:

1. Ein Körper vom S.P. 226°, indifferenten Verhaltens.
2. Eine Säure vom S.P. 208°.

Bei der Entstehung der Säure muss nach obiger Erklärung das Auftreten eines Nitrils als Zwischenprodukt gedacht werden. Dieses Nitril liess sich in der That schon bei der nächstfolgenden Kondensation fassen.

Um nämlich zu sehen von welchem Einfluss die Temperatur auf die Bildung der Kondensationsprodukte ist, wurde eine

Kondensation von Benzylidenanilin mit Cuminol durch Cyankalium bei höherer Temperatur

vorgenommen.

50 gr Benzylidenanilin wurden in 500 gr Alkohol gelöst und mit 41 gr Cuminol versetzt. Dazu wurden 38 gr Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, gegeben und die Lösung am Rückflusskühler ca. $^1/_2$ Stunde lang gekocht. Die gelbe Lösung färbte sich nach und nach immer dunkler und nahm schliesslich eine dunkelrote Farbe an. Aus dem Kühler entwich Ammoniak in reichlicher Menge.

Nachdem die Hälfte des Alkohols abdestilliert worden und ein 24-stündiges Stehen in der Kälte die Ausscheidung eines krystallisierten Produktes nicht erzielte, wurde die alkoholische Flüssigkeit in Wasser gegossen. Dadurch fiel ein weichflüssiges, rotgelbes Harz aus, das keine Neigung fest zu werden hatte. Es wurde von der alkalisch-wässerigen Lösung getrennt und der Destillation mit Wasserdampf unterworfen. Mit den Wasserdämpfen destillierte unverändert gebliebener Cuminaldehyd über. Im Kolben blieb eine rotbraune harte, harzige Masse zurück. Das überstehende, nur sehr schwach alkalisch reagierende Kondensationswasser gab auf Zusatz von Salzsäure eine sehr voluminöse, flockige, gelbliche Fällung. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in Krystallen, die bei 205°—207° schmolzen. Nach wiederholtem Umkrystallisieren ging der Schmelzpunkt auf 208°. Der Körper hat saure Eigenschaften und erweist sich seinem sonstigen Verhalten nach identisch mit der bereits erhaltenen Säure vom S. P. 208°.

Die gleiche Säure wurde auch aus dem alkalischen Fällungswasser erhalten, aus welchem sie auf Zusatz von Salzsäure mit viel Cuminsäure vermengt in reichlicher Menge als flockiger, weisser Niederschlag ausfiel. Nach der bereits erwähnten Trennungsmethode konnten ca. 2 gr reine Säure vom S. P. 208° erhalten werden.

Das konzentrierte Fällungswasser blieb nach der Trennung von der erwähnten Säure längere Zeit stehen. Hierbei erfolgte die Ausscheidung eines neuen Körpers, jedoch in so geringer Menge, dass diese nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol eben noch zur Bestimmung des Schmelzpunkts ausreichte. Derselbe liegt bei $197^1/_2{}^0$. Der Körper krystallisiert aus Alkohol in weissen tafelförmigen Krystallen. Wegen der geringen Ausbeute war seine nähere Untersuchung unmöglich. Indes besteht kein Zweifel, dass der vorliegende Körper identisch ist mit einem bei späteren Kondensationen erhaltenen und dort beschriebenen vom S.P. 198^0.

Der bei der Destillation mit Wasserdampf zurückgebliebene Harzkuchen zeigt sich in den gewöhnlichen Lösungsmitteln vollkommen löslich. Er wurde mit heissem Alkohol aufgenommen. Aus der alkoholischen Lösung schied sich ein flockiges Produkt ab, das durch wiederholtes Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt wurde. Mit zunehmender Reinheit wächst die Schwerlöslichkeit in Alkohol, und der nahezu reine Körper ist darin völlig unlöslich. Um ihn ganz rein zu erhalten, ist ein Umkrystallisieren aus Methylalkohol nötig. Er bildet dann seideglänzende, kleine weisse Nädelchen, die sich auf dem Filter verfilzen. Bei 256^0 schmilzt er unter Zersetzung. Der reine Körper ist unlöslich in den gebräuchlichen Lösungsmitteln, wie Aethylalkohol, Amylalkohol, Aether, Benzol, Toluol, Chloroform und Essigaether. Er ist schwer löslich in Methylalkohol und Aceton. In heissem Anilin löst er sich leicht und kann aus der Lösung durch Zusatz von Alkohol in kleinen Prismen krystallisiert erhalten werden. Ein Trocknen bei höherer Temperatur bewirkt schwache Gelbfärbung, ein Erhitzen für sich im trockenen Rohr das Auftreten von Blausäure. Es liegt also ein Nitril vor.

Die Analyse des aus Methylalkohol krystallisierten bei 100^0 getrockneten Körpers lieferte folgende Zahlen:

0,1647 gr Substanz gaben beim Verbrennen mit Kupferoxyd 0,4723 gr Kohlensäure und 0,0993 gr Wasser.

0,1585 gr Substanz gaben 15,5 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 734 mm und einer Temperatur von 21° C.

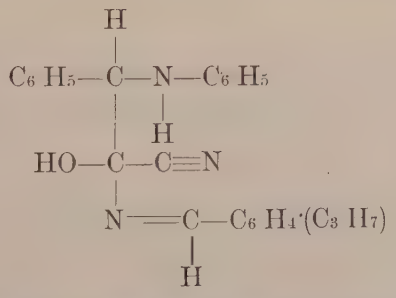
0,0916 gr Substanz ergaben 9,3 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstand von 728 mm und einer Temperatur von 21°C.

Gefunden: 78,21 % C
6,69 % H
10,79 % N; 11,11 % N

Daraus berechnet sich die empirische Formel $C_{25}H_{25}N_3O$. Diese würde verlangen:

Berechnet: 78,33 % C
6,53 % H
10,96 % N

Die Analysenzahlen weisen auf das schon erwähnte Nitril der Säure vom S.P. 208° hin. Es dürfte demnach folgender Konstitution entsprechen:



Durch die später zu beschreibende Überführung dieses Nitrils in die Säure vom S.P. 208° wird die Richtigkeit dieser Annahme bewiesen. Eine Erklärung seiner Entstehungsart wurde bereits gegeben. Die Ausbeute betrug ca. 1 gr. Die restierenden Mutterlaugen wurden vereinigt und lieferten nach dem Verdunsten des Alkohols dickflüssige

Schmieren, welche keine Neigung zur Krystallisation zeigten, und aus denen durch die gewöhnlichen Lösungs- und Fällungsmittel kein krystallisierbarer Körper zu erhalten war. Ein erneuertes Kochen der in Alkohol gelösten Schmieren unter Zusatz von Cyankalium führte gleichfalls nicht zum Ziele.

Bei diesem Ansatze wurden also gefunden:

1. Die Säure vom S.P. 208° in guter Ausbeute.
2. Das Nitril dieser Säure vom S.P. 256°.
3. Ein Körper indifferenten Verhaltens vom S.P. 197 $^1/_2$°.

Zur Erklärung der entstehenden Kondensationsprodukte wurde unter Berücksichtigung der gefundenen Analysenzahlen angenommen, dass das Cyankalium auch synthetisch sich am Reaktionsmechanismus beteiligt, so dass durch Anlagerung von Blausäure an das Benzylidenanilin das Nitril der Phenylanilidoessigsäure gebildet wird, an das sich alsdann der Cuminaldehyd addiert. Wenn nun diese Annahme richtig ist, so müssen die gleichen Produkte durch Anlagerung von Cuminol an bereits gebildetes Phenylanilidoessigsäurenitril auch synthetisch zu erhalten sein. Die Richtigkeit dieser Erwägungen ergab die

Kondensation von Phenylanilidoessigsäurenitril mit Cuminol in alkoholisch-alkalischer Lösung.

30 gr Nitril wurden in Alkohol gelöst und 21 gr Cuminol, sowie 6 gr alkoholisches Kali zugesetzt, ohne dass eine Temperatur- oder Farbenveränderung wahrzunehmen war. Die gelbe Lösung wurde nach gutem Durchschütteln $1^1/_2$ Stunden lang am Rückflusskühler erhitzt, wobei sie eine tief dunkelrote Farbe annahm. Da es trotz längeren Stehens des Reaktionsgemisches in der Kälte nicht zur Ausscheidung eines festen Produkts kam, so wurde die alkoholische Lösung in Wasser gegossen und dadurch die Ausscheidung eines gelben feinpulverigen Körpers bewirkt. Um diesen vom

alkalischen Fällungswasser zu trennen, musste die Reaktionsflüssigkeit in der früher schon angegebenen Weise behandelt werden. Bei der Einengung derselben schied sich zunächst ein gelber flockiger, stark mit Harz verunreinigter Körper ab. Beim weiteren Eindampfen kam es alsdann zur Absetzung eines intensiv rot gefärbten, gleichfalls stark verharzten Körpers. Jede von diesen beiden Ausfällungen wurde für sich untersucht. Der zuerst ausgeschiedene Körper wurde zur Reinigung der Destillation mit Wasserdampf unterworfen, wobei Cuminol in beträchtlicher Menge überging. Durch Auskochen mit nur sehr wenig Alkohol gingen die dem Harzkuchen noch beigemengten Schmieren in Lösung. Der so von den Verunreinigungen getrennte Körper zeigte sich nur zum Teil löslich in heissem Alkohol. Etwa 3 gr des gelblich weissen Rohproduktes konnten nicht in Lösung gebracht werden. Da dasselbe sehr stark kalihaltig war, wurde ein öfteres Digerieren mit heissem Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden, vorgenommen, bis eine Probe beim Verbrennen auf dem Platinblech keine Asche mehr zurückliess. Der Körper schmolz unter Zersetzung bei 236°—240°. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte er rein erhalten werden und zeigte so den S.P. 256°. Der Körper ist ein Nitril, da er beim Erhitzen im Glasrohr Blausäure liefert. Er ist identisch mit dem bereits beschriebenen Nitril vom S.P. 256°.

Aus der alkoholischen Lösung schieden sich Krystalle aus, welche durch Umkrystallisieren gereinigt und auf den S.P. 226° gebracht werden konnten. Die Analyse dieses Körpers ergab dieselben Zahlen wie die bei der Kondensation von Benzylidenanilin mit Cuminol gebildete Substanz vom gleichen Schmelzpunkt. Demnach liegt derselbe Körper vor. Er war in ziemlich guter Ausbeute (ca. 5 gr) entstanden.

Der rot gefärbte Körper, der sich aus dem Fällungswasser erst nach starker Konzentration abgesetzt hatte, wurde zum Zweck der Reinigung gleichfalls mit Wasser-

dampf behandelt und der Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Nach dreimaligem Umkrystallisieren blieb der S.P. bei 198° konstant. Aus Alkohol krystallisiert er in schönen kleinen, perlmutterglänzenden, monoklinen Tafeln. Die Krystallschüppchen haben eine weisse Farbe mit einem Stich ins Gelbe. Dieselben sind leicht löslich in Alkohol, Holzgeist, Chloroform, Essigaether, Amylalkohol und heissem Benzol, schwer löslich in Aether, unlöslich in kaltem Benzol, Ligroin und Petrolaether. Der Körper verhält sich indifferent Säuren und Basen gegenüber, hat aber schwach saure Eigenschaften. Wie aus dem Verhalten seiner alkoholisch-alkalischen Lösung bei der Fällung in Wasser gefolgert werden muss, besitzt er einen stärker sauren Charakter als der indifferente Körper vom S.P. 226°. Die Ausbeute betrug ca. $1^1/_2$ gr.

Die bis zur Gewichtskonstanz bei 110° getrocknete analysenreine Substanz gab folgende Zahlen:

0,1436 gr Substanz ergaben bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 0,4250 gr Kohlensäure und 0,0906 gr Wasser.

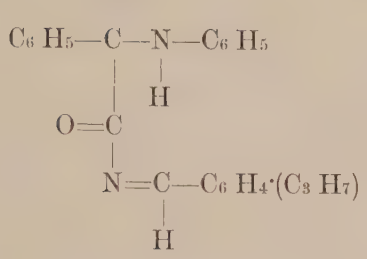
0,1951 gr Substanz lieferten bei der Verbrennung mit Kupferoxyd 14,3 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 732 mm und einer Temperatur von 22° C.

Gefunden: 80,72 % C
7,01 % H
8,03 % N

Daraus erhält man die empirische Formel $C_{24}H_{24}N_2O$. Diese verlangt:

Berechnet: 80,89 % C
6,74 % H
7,87 % N

Wie sich aus diesen Zahlen ergibt, ist also dieser Körper isomer mit dem vom S.P. 226°. Es folgt daraus, wie auch aus den Spaltungsvorgängen (siehe: „Spaltungsversuche"), dass ihm die Konstitution



zuzuschreiben ist.

Aus der wässerigen-alkalischen Lösung wurde durch Salzsäure eine geringe harzige Ausscheidung bewirkt. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus verdünntem Alkohol zeigte die Säure den S.P. 208°. Die Analyse der Säure, wie auch ihr sonstiges Verhalten weisen darauf hin, dass hier der gleiche Körper vorliegt, wie der bereits gefundene bei 208° schmelzende.

Durch das Ergebnis dieser Kondensation, bei welcher also gefunden wurden:

1. Der indifferente Körper vom S.P. 226°.
2. Der indifferente Körper vom S.P. 198°.
3. Die Säure vom S.P. 208°.
4. Das Nitril derselben vom S.P. 256°,

fand sich die oben ausgesprochene Vermutung, dass die gleichen Produkte wie die bisher gefundenen, auch durch Anlagerung von Cuminol an bereits gebildetes Nitril der Base bei Gegenwart von Alkali entstehen, bestätigt. Sie sind der Synthese zufolge als ein durch die zweiwertige Cumylidengruppe substituiertes Anilidophenylacetamid aufzufassen. Diese Reaktion der Nitrile steht in Analogie mit einer in jüngster Zeit von Emil Fischer publizierten Reaktion[1]), nach welcher beim Behandeln eines Gemisches von Acetaldehydcyanhydrin und Benzaldehyd mit Salzsäuregas in aetherischer Lösung Benzylidenmilchsäureamid gebildet wird.

[1]) Ber. **29**,207.

Umwandlung der beiden isomeren indifferenten Körper in einander.

Die Analyse hatte die Isomerie der Körper vom S.P. 226° und 198° ergeben. Es fragte sich nun, ob sich die beiden Isomeren durch geeignete Mittel in einander umwandeln lassen. Die Umwandlung gelang in der That und zwar

1. durch Kochen mit alkoholischem Kali.

3 gr des Körpers vom S.P. 226° wurden mit einer Lösung von 2 gr Kalihydrat in 20 gr Alkohol 8 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es trat sofort Lösung ein. Nach dem Erkalten konnte keine Krystallisation beobachtet werden. Die Lösung wurde in eine Schale gegossen und der Alkohol durch Eindampfen zur Trockene verjagt. Um alles Kali zu entfernen, musste der Rückstand mehrmals mit Wasser, dem etwas Essigsäure zugesetzt worden, ausgekocht werden. Nachdem das Produkt aschefrei war, wurde der Rückstand in heissem Alkohol gelöst. Beim Erkalten schieden sich daraus Krystalle ab, die glatt bei 197° schmolzen. Die Ausbeute von niedrigschmelzendem Körper betrug inclusive der aus der Mutterlauge noch resultierenden Krystallisation ca. 2,1 gr. Demnach ist die Umlagerung nahezu quantitativ vor sich gegangen.

2 gr des Körpers vom S.P. 198° wurden mit 1 gr Ätzkali, gelöst in 15 gr Alkohol, gleichfalls 8 Stunden lang gekocht. Auch hier trat sofort Lösung ein, die nach dem Erkalten in der gleichen Weise, wie oben angegeben, behandelt wurde. Aus der alkoholischen Lösung des Rückstandes schieden sich Krystalle aus, die, wie der Schmelzpunkt und die mikroskopische Betrachtung zeigte, unveränderten niedrigschmelzenden Körper darstellten. Durch Kochen mit alkoholischem Kali tritt demnach beim niedrigschmelzenden Körper keine Umwandlung in den hochschmelzenden Isomeren ein.

2. Umwandlung durch Kochen mit wässeriger Cyankaliumlösung.

5 gr des Körpers vom S.P. 226° wurden in 100 gr Alkohol gelöst und mit 5 gr wässerigem Cyankalium 9 Stunden lang gekocht. Nach dem Erkalten war aus der Lösung eine reichliche Menge Substanz auskrystallisiert. Diese wurde abgesaugt und zur Entfernung von anhaftendem Kali wiederholt mit heissem Wasser behandelt. Die Krystallisation betrug etwa 3 gr und schmolz von 180°—198°. Aus dem Filtrat entstand durch Eingiessen in Wasser eine flockige, bei 178°—197° schmelzende Fällung. Letztere wurde mit der obigen Krystallisation vereinigt und in Alkohol gelöst. Durch fraktioniertes Krystallisieren gelang es, 2 gr vom niedrigschmelzenden Körper zu isolieren. Der aus dem hochschmelzenden Körper auf diese Weise durch Umlagerung erhaltene niedrigschmelzende ist von einer Reinheit, wie sie durch Umkrystallisieren des bei der Kondensation gebildeten Körpers unmöglich zu erreichen ist. Er bildet, so dargestellt, reinweisse, perlmutterglänzende Schuppen vom S.P. 199 $^1/_2$°.

2 gr des Körpers vom S.P. 198° in einer Lösung von 50 gr Alkohol wurden mit 2 gr wässerigem Cyankalium gleichfalls 9 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Nach zweitägigem Stehen hatte Krystallisation stattgefunden. Diese wurde abgesaugt und von der anorganischen Substanz befreit. Im übrigen wurde so verfahren wie oben. Aus 2 gr des niedrigschmelzenden Körpers konnte auf diese Weise etwa $^1/_2$ gr Substanz vom glatten S.P. 226° gewonnen werden.

3. Umwandlung durch Erhitzen über die Schmelztemperatur.

2 gr des Körpers vom S.P. 198° wurden im Oelbade $2^1/_2$ Stunden auf 200° erhizt, wobei vollkommene Schmelzung eintrat. Beim Erkalten erstarrte die Schmelze zu

einer grünen glasigen Masse. Letztere wurde mit Alkohol wiederholt ausgekocht. Geringe Anteile blieben vom Alkohol ungelöst. Dieselben schmolzen bei 294° und repräsentierten Zersetzungsprodukte komplizierter Art, die noch nicht weiter untersucht wurden. Die Hauptmenge ging beim Auskochen mit Alkohol in Lösung und krystallisierte daraus in Prismen vom S.P. 205°. Wie sich unter dem Mikroskop zeigte, war dies ein Gemisch der beiden Isomeren, aus welchem nur eine geringe Menge des bei 226° schmelzenden Körpers isoliert werden konnte.

Erhitzt man den letzteren längere Zeit für sich auf seine Schmelztemperatur, so bildet er beim Erkalten eine Schmelze, aus welcher durch Auskochen mit Alkohol einzig jener Körper vom S.P. 294° erhalten wird.

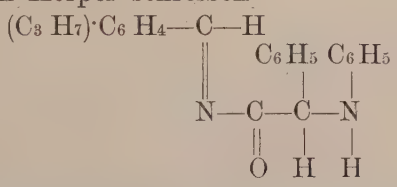
4. Umwandlung durch Kochen mit Eisessig.

Der Körper vom S.P. 226° löst sich leicht in heissem Eisessig. Er kann jedoch daraus nicht krystallisiert werden, da beim Kochen eine Umlagerung in den niedrigschmelzenden eintritt. 5 gr vom hochschmelzenden Körper wurden mit Eisessig solange gekocht, bis Lösung eintrat. Beim Verdunsten des Eisessigs schieden sich Krystalle aus, die, aus Alkohol umkrystallisiert, bei 191° schmolzen. Nach nochmaligem Umkrystallisieren war der Körper rein und schmolz bei 196°—197°. Die Umlagerung des hochschmelzenden Körpers in den niedrigschmelzenden durch Kochen mit Eisessig geht quantitativ vor sich.

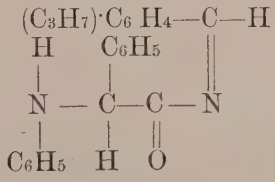
Löst man den niedrigschmelzenden in Eisessig, so bleiben beim Verdunsten des Lösungsmittels Krystallkrusten zurück, die sich nach der Reinigung als unveränderte Substanz erweisen.

Wie aus diesen Umlagerungsversuchen, ferner aus den analytischen Ergebnissen, sowie aus der Synthese und den noch zu beschreibenden Spaltungsversuchen hervorgeht, kann über die Isomerie der beiden indifferenten

Körper kein Zweifel mehr bestehen. Wegen der geringen Löslichkeit in kaltem Eisessig und Benzol musste von einer Molekulargewichtsbestimmung leider Abstand genommen werden. Da durch die Spaltungsvorgänge bewiesen wird, dass die beiden Indifferenten gleiche Konstitution besitzen, so muss man annehmen, dass die hier vorliegende Isomerie stereochemischer Natur ist. Von den beiden in der Verbindung enthaltenen Sickstoffatomen ist das eine an ein Kohlenstoffatom doppelt gebundene an und für sich schon zur Bildung von isomeren Formen befähigt, ähnlich wie dies bei den isomeren Oximen der Fall ist. Andererseits ist die Möglichkeit vorhanden, dass das andere mit drei total verschiedenen Gruppen verknüpfte Stickstoffatom zur Isomeriebildung Anlass gibt. Um diese Isomerie zum Ausdruck zu bringen, müsste man also den einen Körper schreiben



Für den zweiten dazu isomeren Körper würde dann die Formel gelten



Zu bemerken ist, dass beide Körper ziemlich beständig sind. Vom hochschmelzenden unterscheidet sich der niedrigschmelzende nicht allein durch seine charakteristische Krystallform, sondern auch durch schwerere Löslichkeit in Alkohol und durch stärker ausgeprägten sauren Charakter.

Es war zu erwarten, dass das bei der zuletzt beschriebenen Kondensation nur in geringer Ausbeute erhaltene Nitril vom S.P. 256° in überwiegender Menge gebildet würde bei einer

Kondensation molekularer Mengen von Phenylanilidoessigsäurenitril und Cuminol bei Gegenwart von Cyankalium.

Zu diesem Zwecke wurden 30 gr Nitril in 300 gr Alkohol gelöst und dazu 22 gr Cuminol und 16 gr Cyankalium in wässeriger Lösung zugesetzt. Dabei zeigte sich weder Erwärmung noch Farbenänderung. Die Lösung wurde ½ Stunde am Rückflusskühler gekocht. Unter lebhafter Ammoniakentwicklung nahm die Flüssigkeit allmählich eine tief dunkelrote Farbe an. Das Reaktionsgemisch wurde längere Zeit bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Es trat dabei eine unbedeutende Krystallisation ein. Die Untersuchung derselben zeigte, dass das Kalisalz des Nitrils vom S.P. 256° vorlag. Das alkoholische Filtrat gab, in Wasser gegossen, die Ausscheidung eines fein pulverigen gelben Körpers. Um ein Filtrieren zu ermöglichen, musste auf dem Wasserbade erwärmt werden. Dadurch liess sich das alkalische Fällungswasser leicht trennen von einem dunkelrot gefärbten stark verharzten Körper. Dieser wurde in der üblichen Weise gereinigt. Nach zweimaligem Auskochen des Harzkuchens mit Alkohol blieb eine weisse amorphe Masse zurück, die unter Bräunung bei 248° schmolz. Das Auftreten von Blausäure beim Erhitzen liess auf unreines Nitril schliessen. Die Menge desselben betrug ca. 8 gr. Durch Umkrystallisieren aus Methylalkohol konnte der S.P. 256° erreicht werden. Der Alkohol, welcher zum Auskochen benutzt wurde, lieferte beim Verdunsten Schmieren, aus denen kein krystallisierbares Produkt zu gewinnen war.

Das alkalisch reagierende Fällungswasser enthielt wieder eine Säure, die durch Salzsäure schwach harzig ausgefällt

wurde. Es war die Säure vom S.P. 208° in ziemlich guter Ausbeute neben Cuminsäure.

Auch diese Kondensation lieferte also die gleichen schon früher erhaltenen Produkte. Dass es hier ausschliesslich zur Bildung von Nitril und Säure gekommen, findet seine Erklärung in der Wirkungsweise des Cyankaliums. Man muss sich nämlich vorstellen, dass durch dasselbe eine Blausäureanlagerung an den intermediär entstehenden indifferenten Körper im status nascendi stattfindet, und dass das dadurch entstandene Nitril durch freigewordenes Alkali teilweise zur zugehörigen Säure verseift wird.

Wenn diese Anschauung richtig war, so musste die

Verseifung des Nitrils vom S.P. 256° zur Säure vom S.P. 208°.

durchführbar sein.

3 gr reines Nitril wurden mit einer Lösung von 10 gr Ätzkali in 30 gr Alkohol 10 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es trat sofort Lösung ein, und während des Kochens entwickelte sich in reichlicher Menge Ammoniak. Nachdem eine Probe, in Wasser gegossen, keine Trübung mehr hervorrief, wurde die alkoholische Lösung zur Trockene eingedampft und der Rückstand mit Wasser aufgenommen. Die stark gelb gefärbte, alkalische Lösung schied auf Zusatz von Salzsäure einen flockig weissen Körper aus, der ungenau bei 120° schmolz. Der Niederschlag war ein Gemenge von Cuminsäure und der gesuchten Säure. Durch fraktioniertes Behandeln des Säuregemisches mit verdünnter Sodalösung und Fällen der Lösungen durch Salzsäure gelang es, geringe Mengen der Säure vom S.P. 208° zu isolieren. Das Auftreten von Cuminsäure rührt her von einer teilweisen Zersetzung des Nitrils unter Freiwerden von Cuminaldehyd, der durch Ätzkali zur Säure oxydiert wird.

Acetylierung der beiden isomeren Körper.

Der Körper vom S.P. 226° löst sich in der Kälte nicht in Essigsäureanhydrid, geht jedoch beim Erwärmen unter intensiver Grünfärbung in Lösung. 2 gr des reinen hochschmelzenden Körpers wurden auf freier Flamme solange erhitzt, bis vollkommene Lösung eintrat. Beim Erkalten kam es zur Ausscheidung kleiner weisser, zu Krystallwärzchen vereinigter Nädelchen, deren Schmelzpunkt nach dem Wegwaschen des anhaftenden Essigsäureanhydrids bei 211° lag. Die Krystalle wurden abgesaugt und zeigten nach dem Umkrystallisieren aus Amylalkohol den S.P. 215°. Die Mutterlauge enthielt nach dem Verdunsten des Essigsäureanhydrids neben öligen Schmieren noch den Körper vom S.P. 215°, der von den Schmieren durch Auswaschen mit Aether befreit wurde. Der Digestionsaether hinterliess beim Verdunsten einen weiteren Körper, der bei 196° schmolz. Nach einmaligem Umkrystallisieren aus Alkohol wurde der S.P. 198° erreicht. Es hatte sich demnach bei der Acetylierung ein geringer Teil des hochschmelzenden Körpers in den niedrigschmelzenden umgewandelt. Der Körper vom S.P. 215° ist leicht löslich in Benzol, Essigaether und Amylalkohol, löst sich sehr schwer in Aethylalkohol, und Methylalkohol und ist in Aether und Ligroin nahezu unlöslich.

Die zur Analyse benutzte Substanz, welche, aus Amylalkohol umkrystallisiert, zur Entfernung von anhaftendem Lösungsmittel wiederholt mit Alkohol und Aether gewaschen und schliesslich bei 120° bis zur Gewichtskonstanz getrocknet wurde, ergab folgende Zahlen:

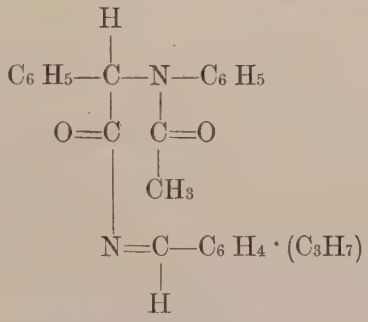
0,1734 gr Substanz lieferten 0,4965 gr Kohlensäure und 0,1038 gr Wasser.

0,1640 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 10,9 ccm feuchten Stickstoff bei einem Barometerstande von 725 mm und einer Temperatur von 21° C.

Gefunden: 78,09 % C
6,65 % H
7,24 % N

Berechnet auf: $C_{26}\ H_{26}\ N_2\ O_2$:
78,39 % C
6,54 % H
7,04 % N

Die Verbindung ist demnach das Acetylprodukt des indifferenten Körpers, dem folgende Konstitutionsformel zukommt:



Beim niedrigschmelzenden Körper gelang die Einführung einer Acetylgruppe nicht. Er ist in der Kälte gleichfalls in Essigsäureanhydrid unlöslich, und erst beim Erwärmen tritt Lösung unter Gelbfärbung ein. Beim Verdunsten der Lösung wurden gelblichweisse Krystalle erhalten, die nach dem Reinigen und Umkrystallisieren bei 198° schmolzen, sich also als unveränderter niedrigschmelzender Körper erwiesen.

Um einen Einblick in die Struktur oben beschriebener Körper zu erlangen, wurden

Spaltungsversuche der Kondensationsprodukte

vorgenommen und zwar

a. durch Kochen mit Salzsäure.

5 gr des Körpers vom S.P. 226° wurden mit 30 gr 20 % Salzsäure auf freier Flamme zwei Stunden am Rück-

flusskühler gekocht. Schon nach kurzer Zeit trat Zersetzung ein, wobei sich die Substanz zum Teil in ein dunkelgefärbtes Harz umwandelte, zum Teil unter starker Gelbfärbung der Salzsäure in Lösung ging. Während des Zersetzungsprozesses wurde Cuminol frei, was durch Auftreten von Öltröpfchen im Kühler sich bemerkbar machte; auch war im Kölbchen der Geruch nach Cuminol deutlich wahrzunehmen. Durch Einleiten von Wasserdampf in die Zersetzungsflüssigkeit ging der Aldehyd mit den Wasserdämpfen über und konnte durch die Überführung in Cuminsäure genau identifiziert werden. Das Harz wurde von der Lösung getrennt; in der letzteren konnte Ammoniak nachgewiesen werden. Die salzsaure Lösung hinterliess, auf dem Wasserbad zur Trockene eingedampft, einen Rückstand, der neben Salmiak eine organische Substanz enthielt. Dieselbe musste, die Richtigkeit der bisher ausgesprochenen Anschauungen vorausgesetzt, Phenylanilidoessigsäure sein. Um dies zu prüfen, wurde der Rückstand mit Wasser aufgenommen und mit einigen Tropfen essigsauren Natriums versetzt, um die an die Anilidogruppe gebundene Säure loszutrennen. Aus der alkoholischen Lösung des dunkelgrünen Rückstandes schieden sich grünliche Flocken aus. Diese wurden mit Ammoniak aufgenommen und die Lösung zur Verjagung überschüssigen Ammoniaks gekocht. Auf Zusatz von Essigsäure entstand ein grünweisser, flockiger Niederschlag, aus dessen alkoholischer Lösung sich nach einiger Zeit Krystalle absetzten, die zwischen 173°—175° sublimierten, also Phenylanilidoessigsäure darstellten.

Das von der salzsauren Lösung getrennte Harz wurde nach dem Entfernen des Aldehyds in Ammoniak gelöst. Aus der ammoniakalischen Lösung liess sich eine weitere Menge desselben Körpers gewinnen.

Wie der Körper vom S.P. 226° wurde auch der Körper vom S.P. 198° der Zersetzung durch Salzsäure unterworfen. Es zeigte sich, dass derselbe weit schwerer angegriffen wird als der höher schmelzende. Unter sonst gleichen Umständen

bedarf es hier genau der doppelten Einwirkungsdauer der heissen Salzsäure, um die Zersetzung herbeizuführen. Erhalten wurden dieselben Spaltungsprodukte wie beim Körper vom S.P. 226°, nämlich:

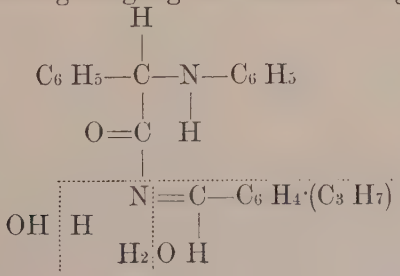
1. Cuminol
2. Ammoniak
3. Phenylanilidoessigsäure.

Die Säure vom S.P. 208° lieferte bei analoger Behandlung ebenfalls die obigen Spaltungsprodukte. In der salzsauren Lösung, die vom Harz getrennt worden war, konnte ausserdem noch Ameisensäure nachgewiesen werden.

b. Spaltung durch Schmelzen mit Phenylhydrazin.

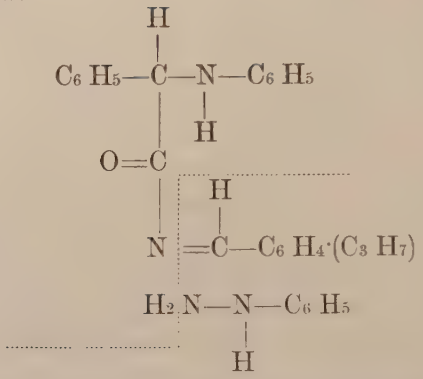
Ein Gemisch der beiden Isomeren wurde mit Phenylhydrazin versetzt und im Oelbade längere Zeit bis zur Schmelztemperatur erhitzt. Nach dem Erkalten war die Schmelze krystallinisch erstarrt. Die Krystalle wurden abgesaugt, durch Umkrystallisieren aus Alkohol gereinigt und schliesslich in Ligroin gelöst. Aus der Lösung krystallisierte in reichlicher Menge Cuminhydrazon in schönen weissen Nadeln, die sich beim Liegen an der Luft bald rot färbten und deren Schmelzpunkt bei 127°—130° [1]) gefunden wurde. Das als weiteres Spaltungsprodukt zu erwartende Phenylanilidoessigsäureamid konnte nicht gefasst werden. Es scheint bei der hohen Temperatur zersetzt worden zu sein.

Durch die Spaltung der Kondensationsprodukte ist der Beweis für die Richtigkeit der angenommenen Konstitution derselben, wie sie sich aus der Synthese ergeben hat, erbracht. Der Spaltungsvorgang ist demnach folgender:

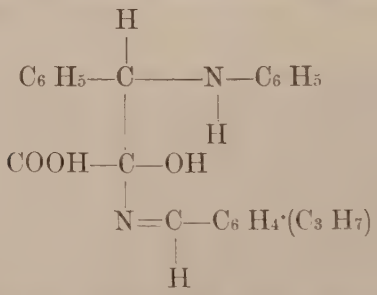


[1]) Ann **148**, 111.

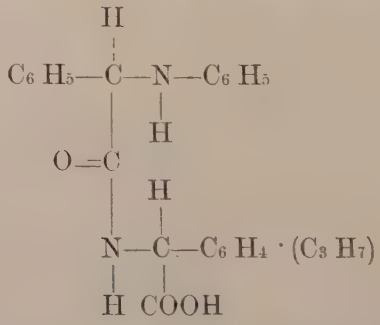
bezw.



Aus der Spaltung ergibt sich ferner, dass die Säure vom S.P. 208° nur folgende Konstitution haben kann:



da eine zweite Formel, welche in Frage kommen könnte,



das Freiwerden des Cuminols nicht erklären würde.

II. Teil.

Aus Gründen, welche bereits in der Einleitung erwähnt worden, war es von Interesse, jene Produkte zu studieren, die bei der

Kondensation von Cumylidenanilin mit Benzaldehyd

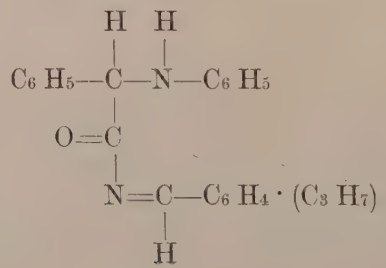
entstehen. Hatte sich schon bei den früher beschriebenen Kondensationen eine starke Neigung zur Schmierenbildung gezeigt, so war dies hier in noch weit grösserem Masse der Fall. Infolgedessen konnten die reinen Kondensationsprodukte nur in geringer Menge isoliert werden. Die verhältnismässig beste Ausbeute ergibt sich bei der

Einwirkung von alkoholischem Kali auf molekulare Mengen von Cumenylanilidoessigsäurenitril und Benzaldehyd in der Wärme.

50 gr reines Nitril[1]) wurden in 600 ccm Alkohol gelöst, mit 21 gr Benzaldehyd versetzt und dazu 10 gr Alkali in alkoholischer Lösung gegeben. Die Lösung, welche weder Temperatur- noch Farbenänderung dabei zeigte, wurde 2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Während des Kochens nahm die Flüssigkeit eine dunkelrote Farbe an. Beim Erkalten kam es zu keiner Krystallausscheidung;

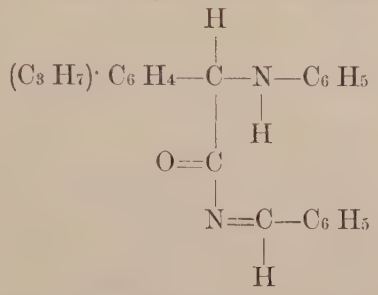
[1]) Ueber dessen Darstellung siehe III. Teil dieser Abhandlung.

Durch Eingiessen in Wasser wurde ein grüngelbes Harz gefällt, und gleichzeitig konnte der Geruch nach Isonitril deutlich wahrgenommen werden. Die Reinigung des Harzes geschah in der üblichen Weise mit Wasserdampf. Zurück blieb ein fester Harzkuchen, der in wenig Alkohol gelöst wurde. Aus der alkoholischen Lösung hatten sich nach einigen Tagen dunkelbraune Schmieren abgesetzt. Die darüberstehende klare Lösung wurde von diesen getrennt und zum Verdunsten gestellt, während die öligen Schmieren mit Aether aufgenommen wurden. Der ätherische Auszug hinterliess beim Verdunsten Schmieren, aus denen kein krystallisierbares Produkt zu erhalten war. Die alkoholische Lösung gab beim Verdunsten gleichfalls Schmieren, aus denen aber beim längeren Aufbewahren über konzentrierter Schwefelsäure Krystallabscheidung eintrat. Zur Reinigung der letzteren wurde ein Waschen mit kaltem Ligroin vorgenommen. Es blieb ein schwach gelb gefärbter Körper zurück, der bei 214° schmolz und nach zweimaligem Umkrystallisieren aus Alkohol auf den S.P. 226° gebracht werden konnte. Die Ausbeute an reinem Körper betrug etwa 6 gr. Seine Analyse ergab dieselben Zahlen wie die bei früheren Kondensationen erhaltene Substanz vom gleichen Schmelzpunkt, er hat dasselbe Aussehen und zeigt auch das gleiche Verhalten den verschiedenen Lösungsmitteln gegenüber. Demnach ist der Körper identisch mit dem bei der Kondensation von Benzylidenanilin mit Cuminol erhaltenen vom S.P. 226°, für den die Konstitutionsformel



bewiesen worden.

Die Bildung dieses Körpers war nicht vorauszusehen, vielmehr durfte nach Analogie der früher erhaltenen Kondensationsprodukte ein Körper von der Zusammensetzung



erwartet werden. Daraus muss geschlossen werden, dass bei der Reaktion der Benzaldehyd den Cuminaldehyd aus seiner Verbindung austreibt, welch letzterer sich dann an das gebildete Phenylanilidoessigsäurenitril anlagert unter Bildung des obigen Körpers.

Seine Identität mit dem indifferenten Körper vom S.P. 226° geht zur Evidenz aus der Spaltung mit Salzsäure hervor, wobei Cuminol frei wird und leicht nachgewiesen werden kann.

Das Waschligroin schied beim Verdunsten Krystalle aus, die nach der Reinigung bei 198°—199° schmolzen. Der Körper zeigt die charakteristische Krystallform und das Verhalten des bereits bekannten indifferenten Körpers vom gleichen Schmelzpunkt. Die Ausbeute vom niedrigschmelzenden Körper betrug ca. 2 gr.

Das alkalische Fällungswasser enthielt eine Säure, die durch Salzsäure fraktioniert gefällt wurde. Aus verdünntem Alkohol krystallisierte sie in kleinen weissen Nädelchen vom S.P. 207°. Die Säure hat gleiches Aussehen und gleiche Eigenschaften wie die früher erhaltene vom gleichen Schmelzpunkt; sie ist mit dieser, wie auch die Analyse beweist, identisch.

Die hier vergeblich gesuchten Kondensationsprodukte konnten möglicherweise in der Kälte entstehen. Deshalb war die Durchführung der

Kondensation von Cumenylanilidoessigsäurenitril mit Benzaldehyd durch alkoholisches Kali bei gewöhnlicher Temperatur

geboten.

Der gleiche Ansatz wie bei der zuletzt beschriebenen Kondensation wurde nach gutem Umschütteln in die Kälte gestellt. Nach 8 Tagen hatte die Lösung eine braunrote Farbe angenommen, ohne dass jedoch Krystallisation eingetreten war. Die Reaktionsflüssigkeit, welche stark nach Isonitril roch, wurde in Wasser gegossen, worauf sich ein harziger Körper ausschied. Dieser wurde in der gewöhnlichen Weise gereinigt. Die Untersuchung zeigte, dass hier der Körper vom S.P. 226° vorlag. Die wässerig-alkalische Lösung gab auf Zusatz von Salzsäure eine schwache Trübung. Diese wurde mit Aether aufgenommen und der beim Verdunsten des Aethers bleibende Rückstand aus Alkohol umkrystallisiert. Es gelang so, eine geringe Menge der Säure vom S.P. 208° zu erhalten.

Es kommt also auch in der Kälte zur Bildung derselben Kondensationsprodukte. Dies ist ebenso der Fall bei der

Kondensation von Cumenylanilidoessigsäurenitril mit Benzaldehyd in cyankalisch-wässeriger Lösung.

15 gr Nitril, gelöst in 300 ccm Alkohol, wurden mit 6 gr Benzaldehyd und 7 gr Cyankalium in konzentrierter wässeriger Lösung zusammengebracht und die Lösung 1 Stunde gekocht. Die tief dunkelrote alkoholische Flüssigkeit gab, in Wasser gegossen, eine harzige Fällung, die nach der Reinigung mit Wasserdampf in Alkohol gelöst wurde. Beim Verdunsten des Alkohols resultierten braune ölige Schmieren, welche bei längerem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure einen festen Körper ausschieden. Durch Lösen der Schmieren in Aether gelang es, eine geringe Menge eines Körpers zu isolieren, der nach der

Reinigung bei 256° schmolz und als das Nitril der Säure vom S.P. 208° erkannt wurde. Ausbeute 1/2 gr. Der Digestionsaether hinterliess beim Verdunsten Schmieren, die keine Neigung zur Krystallisation zeigten.

Im Fällungswasser war die Säure vom S.P. 208° in beträchtlicher Menge vorhanden (3 gr).

Geht man nicht wie bisher beschrieben vom fertig gebildeten Cumenylanilidoessigsäurenitril aus, sondern kondensiert die Schiff'sche Base mit Benzaldehyd bei Gegenwart von Cyankalium, so erhält man gleichfalls die schon bekannten Kondensationsprodukte:

Kondensation von Cumylidenanilin mit Benzaldehyd in cyankalischer Lösung bei höherer Temperatur.

49 gr der Base wurden in 1/2 Liter Alkohol gelöst, mit 23 gr Benzaldehyd versetzt und 25 gr Cyankalium in konzentrierter wässeriger Lösung zugegeben. Nach einstündigem Kochen, während dessen Ammoniak entwich, war die anfangs gelbe Farbe der Lösung in rotbraun umgeschlagen. Beim Erkalten der Flüssigkeit hatte sich etwas unorganisches Salz ausgeschieden. Die alkoholische Lösung gab mit Wasser eine gelbe, weichflüssige, harzige Fällung. Diese wurde vom Fällungswasser getrennt, in der bekannten Weise gereinigt und in Alkohol gelöst. Die Lösung liess beim Verdunsten leichtflüssige Schmieren zurück, aus welchen durch Aether Nitril vom S.P. 256°, wenn auch nur in Spuren, isoliert werden konnte. In der Hauptsache entstanden Schmieren, aus denen es unmöglich war, ein krystallisierbares Produkt zu gewinnen. Im übrigen war auch hier die bereits bekannte Säure, welche mit Cuminsäure stark verunreinigt war, entstanden. Sie schied sich aus dem Fällungswasser durch Zugabe von Salzsäure etwas harzig ab. Zur Reinigung wurde der Niederschlag wieder in Kalilauge gelöst und die klare Lösung mit Salzsäure fraktioniert gefällt. Aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert, zeigt die reine Säure den richtigen S.P. 208°.

Kondensation von Cumylidenanilin mit Benzaldehyd in cyankalischer Lösung bei gewöhnlicher Temperatur.

Zu einer Lösung von 21 gr Base in $^1/_2$ Liter Alkohol wurden 10 gr Benzaldehyd und hierauf 15 gr Cyankalium, in möglichst wenig Wasser gelöst, gegeben und die gut durchgeschüttelte Mischung bei Zimmertemperatur sich selbst überlassen. Nach 10 Tagen hatte sich die Flüssigkeit dunkelrot gefärbt und roch stark nach Isonitril und Ammoniak; ausserdem hatte sich wenig anorganische Substanz ausgeschieden. Ein Verdünnen mit Wasser bewirkte eine flockige, grüngelbe Fällung. Durch Umkrystallisieren wurde der Körper gereinigt und der S.P. 255° gefunden. Es war also wieder das Nitril der Säure vom S.P. 208° entstanden. Letztere fiel, gemengt mit Cuminsäure, auf Zusatz von Salzsäure aus dem Fällungswasser.

Aus den beiden zuletzt beschriebenen Kondensationen geht hervor, dass der Benzaldehyd gleich wie aus dem Phenylanilidoessigsäurenitril, so auch aus dem Cumylidenanilin den Cuminaldehyd auszutreiben vermag und dadurch zur Bildung von Körpern Anlass gibt, die identisch mit jenen sind, welche bei der Einwirkung von Cuminol auf Benzylidenanilin entstehen.

III. Teil.

Das Anilidocumenylacetonitril

wird am besten nach folgender Methode hergestellt:

Zu einer Lösung von Anilin in Aether setzt man überschüssige, hochprozentige Blausäure und lässt unter guter Eiskühlung die berechnete Menge Cuminol langsam zutropfen. Alsbald tritt Trübung ein, veranlasst durch ausgeschiedenes Reaktionswasser, und nach zweistündigem Stehen in der Kältemischung ist das Reaktionsprodukt vollkommen krystallinisch erstarrt. Man lässt den Aether und die Blausäure verdunsten und erhält so ein stark verunreinigtes Produkt, das zur vollkommenen Reinigung zweimal aus Alkohol umkrystallisiert werden muss. Es resultieren dabei schöne glasgänzende, monokline Prismen vom S.P. 86°, welche leicht löslich in Methylalkohol, Aethylalkohol, Aether, Benzol, Chloroform, schwer löslich in Ligroin und unlöslich in Wasser und Petrolaether sind. Der Körper entwickelt beim Erhitzen im Glasrohr Blausäure, ist also ein Nitril. In Salzsäure löst er sich leicht auf und wird aus der Lösung beim Verdünnen mit Wasser wieder gefällt. Anhaltendes Kochen mit Wasser oder verdünntem Alkohol führt zu einer Spaltung des Moleküls, indem Blausäure und Cuminol deutlich am Geruch zu erkennen sind.

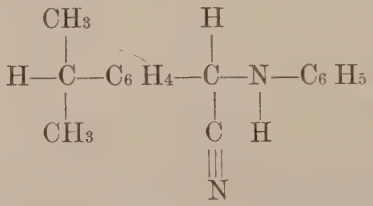
Die reine im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrocknete Substanz gab bei der Analyse folgende Werte:

I. 0,1120 gr Substanz gaben bei der Verbrennung 0,3339 gr Kohlensäure und 0,0759 gr Wasser.

II. 0,2014 gr Substanz gaben 20,7 ccm feuchten Stickstoff bei 729 mm Barometerstand und 20,5° C.

Berechnet für $C_{17} H_{18} N_2$	Gefunden
C=81,60 %	81,31 %
H= 7,20 %	7,53 %
N=11,20 %	11,29 %

Es liegt also das Anilidocumenylacetonitril von folgender Zusammensetzung vor:



Ein Versuch, durch Reduktion mittelst metallischen Natriums in alkoholischer Lösung aus dem Nitril das primäre Amin herzustellen, gelang nicht. Es trat vollständige Spaltung des Moleküls ein unter Bildung von Cuminol, bezw. Phenylisonitril.

Nitrosoverbindung des Anilidocumenylacetonitrils.

Diese wird erhalten durch tropfenweisen Zusatz der berechneten Menge in Wasser gelösten salpetrigsauren Natriums zu einer Lösung des Nitrils in verdünnter Salzsäure als dickes dunkelrotes Oel. Dasselbe zeigt indes keine Neigung zur Krystallisation. Da es nicht gelang, das Nitrosoprodukt in einer die Reinheit verbürgenden Form zu erhalten, musste von einer Analyse Abstand genommen werden. Beim Aufbewahren tritt langsam Zersetzung ein.

Nach sechswöchentlichem Stehen über konzentrierter Schwefelsäure hatten sich nämlich Krystalle abgeschieden, deren Schmelzpunkt und Analyse auf regeneriertes Nitril hinwiesen.

Amid der Cumenylanilidoessigsäure.

Die Verseifung des Nitrils wurde nach Tiemann[1]) ausgeführt:

30 gr Nitril werden in kleinen Portionen allmählich in die zehnfache Menge konzentrierter Schwefelsäure eingetragen, ohne dass eine merkliche Erwärmung stattfindet. Es tritt sofort Lösung mit rotbrauner Farbe ein. Die Lösung lässt man bei wiederholtem Umschütteln einige Tage stehen. Wenn eine herausgenommene Probe, mit viel Wasser versetzt, keinen Niederschlag mehr erzeugt, wird die Flüssigkeit in Wasser gegossen. Es scheidet sich dabei etwas Harz aus, von dem die klare Lösung filtriert wird. Das Filtrat versetzt man dann unter guter Eiskühlung mit konzentrierter Ammoniaklösung, wodurch das Amid freigemacht wird. Dasselbe fällt in hellgelben Flocken aus. Nach dem Auswaschen und Trocknen wird der Niederschlag aus Alkohol umkrystallisiert. Aus der alkoholischen Lösung krystallisiert das Amid in sehr schönen farblosen, glasglänzenden Prismen vom S.P. 159°. Es ist leicht löslich in Essigaether, Methylalkohol, Amylalkohol und Aethylalkohol, ist schwer löslich in Benzol und unlöslich in Petrolaether und Ligroin. Arbeitet man mit reinem Ausgangsmaterial, so ist die Ausbeute nahezu quantitativ.

Die Substanz wurde bei 110° getrocknet und lieferte folgende Analysenresultate:

I. 0,1273 gr Substanz gaben 0,3542 gr Kohlensäure und 0,0861 gr Wasser.

II. a. 0,2549 gr Substanz gaben 24,8 ccm feuchten Stickstoff bei 728 mm Barometerstand und 21° C.

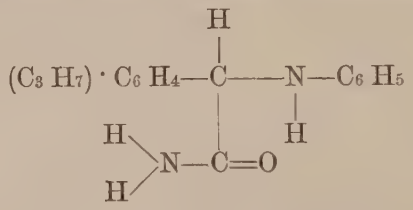
[1]) Ber. 15,2030.

b. 0,1117 gr Substanz gaben 11,1 ccm Stickstoff bei 18° C und 709,5 mm Barometerstand.

Die empirische Formel $C_{17}H_{20}N_2O$ verlangt:

Berechnet	Gefunden
C=76,12 %	75,89 %
H= 7,46 %	7,51 %
N=10,45 %	10,64 %
	10,73 %

Die Analysendaten stimmen also auf das Cumenylanilidoessigsäureamid von folgender Zusammensetzung:



Nitrosoverbindung des Cumenylanilidoessigsäureamids.

4 gr Säureamid werden fein zerrieben in 40 gr Salzsäure (1:3) suspendiert und unter Eiskühlung mit etwas mehr als der berechneten Menge Natriumnitrit, in wenig Wasser gelöst, tropfenweise versetzt. Das fein suspendierte weisse Krystallpulver geht dabei über in einen amorphen gelben Niederschlag. Dieser wird abgesaugt, mit kaltem Wasser gewaschen und getrocknet. Die Ausbeute ist quantitativ. Aus stark verdünntem Alkohol umkrystallisiert, bildet die Nitrosoverbindung in reinem Zustande schwach gelb gefärbte, glänzende Nadeln, die bei 132° unter Zersetzung schmelzen. Sie ist leicht löslich in Benzol, gewöhnlichem Alkohol, Methylalkohol und Chloroform, ist schwer löslich in Ligroin und Aether und ist unlöslich in Petrolaether. Mit Phenol-Schwefelsäure gibt das Nitrosoprodukt sehr schön die Liebermann'sche Nitrosoreaktion.

Die Analyse der im Vakuum über konzentrierter Schwefelsäure getrockneten Substanz lieferte folgende Resultate:

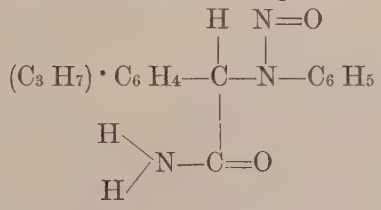
I. 0,1384 gr Substanz gaben 0,3482 gr Kohlensäure und 0,0838 gr Wasser.

II. 0,1530 gr Substanz gaben 20,0 ccm Stickstoff bei 720 mm Barometerstand und 19° C.

Die empirische Formel $C_{17}H_{19}N_3O_2$ verlangt:

Berechnet	Gefunden
C = 68,69 %	68,62 %
H = 6,39 %	6,72 %
N = 14,14 %	14,27 %.

Nach den Analysenzahlen stellt die Substanz das Nitrosoprodukt des Amids dar und hat folgende Konstitution:



Cumenylanilidoessigsäure.

Die Verseifung des oben beschriebenen Säureamids zur Säure lässt sich vorzüglich durch Kochen mit alkoholischem Kali bewirken:

9 gr reines Säureamid werden mit einer Lösung von 4 gr Aetzkali in 30 gr Alkohol 2 1/2 Stunden am Rückflusskühler gekocht. Es tritt sofort Lösung und alsbald lebhafte Ammoniakentwicklung ein. Wenn eine herausgenommene Probe beim Verdünnen mit Wasser keine Trübung mehr zeigt, wird die Lösung in eine Schale gebracht und der Alkohol verjagt. Den Rückstand löst man in Wasser, von welchem er vollständig aufgenommen wird. Die alkalische Lösung wird dann fraktioniert mit Essigsäure ver-

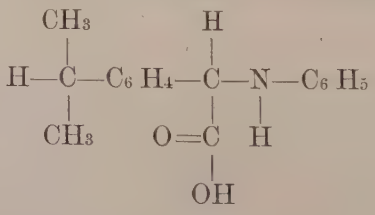
setzt. Anfangs scheidet sich die Säure etwas harzig, dann aber reinweiss in krystallinischer Form aus. Nachdem der Niederschlag gut ausgewaschen, wird er aus verdünntem Alkohol umkrystallisiert. Man erhält so die reine Säure in weissen, zu kleinen Krystallwärzchen vereinigten Nadeln, welche unter Zersetzung (= Kohlensäureentwicklung) bei 158° schmelzen.

Die Ausbeute ist quantitativ. Die Säure ist leicht löslich in Alkohol, Essigaether, Aether, Methylalkohol, Chloroform, wenig löslich in Benzol, etwas mehr in Essigsäure und spurenweise in heissem Wasser. Sie löst sich leicht in Alkalien und wird durch Säuren wieder daraus gefällt. Durch längeres Trocknen bei 100° färbt sie sich etwas geblich.

Analyse:

I. 0,1212 gr Substanz gaben 0,3362 gr Kohlensäure und 0,0796 gr Wasser.

II. 0,1989 gr Substanz gaben 10,0 ccm Stickstoff bei einem Barometerstande von 727 mm und einer Temperatur von 21 $^1/_2$° C.

Berechnet für $C_{17}H_{19}NO_2$	Gefunden
C = 75,83 %	75,65 %
H = 7,07 %	7,29 %
N = 5,21 %	5,48 %.

Der Säure kommt nachstehende Konstitution zu: